

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIV

№ 9

Москва
2020

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV,
У78 № 9 (232). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 126 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2020», XXXIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2020», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

УДК 621.039.73

Куликова С.А., Иванова Д.О., Тюпина Е.А.

УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Куликова Светлана Анатольевна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Иванова Дарья Олеговна, студентка 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии

Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

В работе получены образцы магний-калий-фосфатного компаунда, содержащие имитатор высокоактивных отходов после переработки отработавшего ядерного топлива водо-водяного энергетического реактора с мощностью 1000 МВт (ВВЭР-1000). Изучена термическая устойчивость компаундов по изменению их механической прочности и водостойкости в соответствии с действующими нормативными требованиями. Показано, что компаунд можно использовать для отверждения радиоактивных отходов при условии, что разогрев компаунда будет ниже 450°C.

Ключевые слова: магний-калий-фосфатный компаунд, радиоактивные отходы, цезий, отверждение, тепловыделение, механическая прочность, гидротермическая устойчивость.

STABILITY OF MAGNESIUM POTASSIUM PHOSPHATE COMPOUND FOR SOLIDIFICATION OF HEAT EMITTING RADIOACTIVE WASTE

Kulikova Svetlana Anatolyevna *, Ivanova Daria Olegovna, Tyupina Ekaterina Aleksandrovna

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Samples of a magnesium potassium phosphate compound, containing a high-level waste surrogate after reprocessing of spent nuclear fuel of 1000 MW water-water energetic reactor with (WWER-1000), were obtained in this work. The thermal stability of the compounds based on the changes in their mechanical strength and water resistance in accordance with current regulatory requirements was studied. It was shown, that the compound can be used to solidification of radioactive waste, provided that the heating of the compound is below 450°C.

Key words: magnesium potassium phosphate compound, radioactive waste, cesium, solidification, heat emission, mechanical strength, hydrothermal stability.

Введение

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) различного уровня активности. Особое внимание при обращении уделяют высокоактивным отходам (ВАО) из-за их высокой радиационной опасности и биологической токсичности радионуклидов. Для временного контролируемого хранения и последующего окончательного захоронения ВАО должны быть иммобилизованы в твердый компаунд, что будет способствовать радиоэкологической безопасности для окружающей среды. Такой компаунд должен обладать устойчивостью [1], в том числе термической в связи с его возможным значительным разогревом за счет тепловыделения радионуклидов ВАО, обусловленного в значительной мере радиационным распадом продуктов деления – изотопов цезия и стронция (^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr), активность которых вносит основной вклад в суммарную активность ВАО.

Ранее в работах [2-10] было показано, что компаунд на основе магний-калий-фосфатной

(МКФ) матрицы $\text{MgKPO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, которая образуется при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также является аналогом природного минерала К-струвит [11], является перспективным материалом для иммобилизации различных типов ЖРО, в том числе ВАО, в широком диапазоне их pH с высокой физико-химической устойчивостью полученных компаундов.

Целью данной работы является изучение термической устойчивости образцов магний-калий-фосфатного компаунда, которую оценивали по изменению его механической прочности и водостойкости.

Экспериментальная часть

Имитатор ВАО, образующихся после переработки ОЯТ реакторных установок ВВЭР-1000, был приготовлен путем растворения нитратов основных компонентов отходов в водном растворе азотной кислоты с концентрацией HNO_3 – 3.2 моль/л, молибден добавляли в форме MoO_3 . Химический состав полученного имитатора ВАО был следующий, г/л: Nd – 46.1; Sr – 4.3; Ba – 2.0; Na – 11.6; Cs – 9.8; U – 3.4; Mo – 0.4; Zr – 9.3; Cr – 3.3; Ni – 0.6; Fe – 1.1.

Подготовку имитатора ВАО к отверждению проводили путем его нейтрализации до разного значения pH (2,1; 4,8; 7,1) раствором гидроксида натрия с концентрацией 13,6 моль/л.

Образцы МКФ компаундов синтезировали при комнатной температуре согласно методике, ранее приведенной в работе [4], при следующем соотношении $MgO : H_2O : K_2HPO_4 = 1 : 2 : 3$. Для этого использовали прокаленный при $1300^\circ C$ в течение 3 ч MgO , характеристики которого приведены в работе [12], и K_2HPO_4 размолотый до размера частиц 0,15-0,25 мм. Для повышения устойчивости компаунда к выщелачиванию цезия использовали его перевод в нерастворимое соединение путем взаимодействия гексагидрата нитрата никеля ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) с тригидратом гексаациоферрата (II) калия ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) в растворе имитатора ВАО в количестве 1,0% от массы компаунда в стехиометрическом количестве. В качестве армирующей добавки для повышения механической прочности компаунда использовали волластонит (FW-200, Nordkalk) с размером частиц 0,07-0,16 мм, наполнение – 23,0 масс.%. Полученные образцы размером $3 \times 1 \times 1$ см выдерживались при комнатной температуре и атмосферном давлении не менее 14 суток для набора прочности.

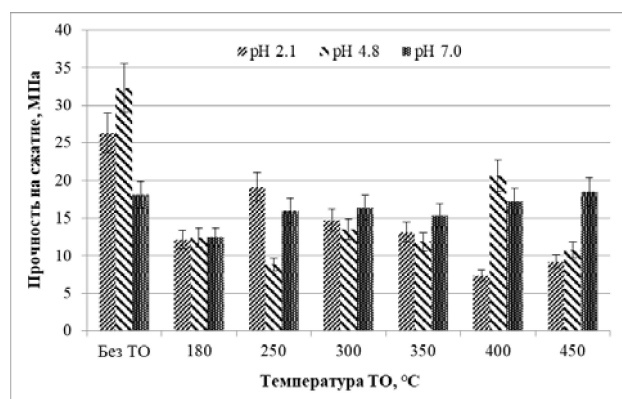
МКФ компаунды подвергали термической обработке до постоянного веса при $180^\circ C$ в течение 6 ч в муфельной печи «SNOL 30/1300» (AB UMEGA GROUP, Литва) с целью удаления связанной воды, что позволяет минимизировать риск взрывоопасного образования радиолитического водорода в условиях временного хранения или захоронения ВАО, как было показано в работе [4]. Для изучения термической устойчивости МКФ компаундов образцы подвергали термообработке (ТО) при различных температурах в интервале ($250-450^\circ C$) в течение 4 ч. Скорость нагрева $4^\circ C/мин$, охлаждение образцов происходило в отключенной печи.

Прочность на сжатие и изгиб образцов МКФ компаундов определяли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 [13] при использовании разрывной машины ИР 5047-50 (ОАО «ТОЧПРИБОР», Россия). Водостойкость оценивали по выщелачиванию компонентов из МКФ компаундов в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 [14]. Условия теста: монолитные образцы ($S=14 \text{ см}^2$); выщелачиватель – бидистиллированная вода (pH 6.6 ± 0.1 , объем – 100 мл); температура ($25 \pm 3^\circ C$); продолжительность выщелачивания – 28 суток. Содержание компонентов, выщелоченных из образцов МКФ компаундов, в выщелатах определяли методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС- и АЭС-ИСП) (спектрометры X Series2 и iCAP-6500 Duo, соответственно, Thermo Scientific, Великобритания).

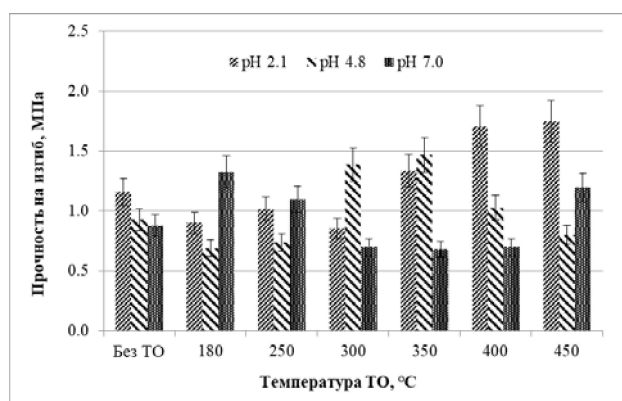
Результаты и обсуждение

Полученные данные прочности на сжатие и изгиб МКФ компаундов в зависимости от

температуры его термообработки и от pH отверждаемого имитатора ВАО представлены на рисунке 1.



а



б

Рис.1. Механическая прочность МКФ компаундов: а - прочность на сжатие, б - прочность на изгиб

Установлено, что при отверждении нейтрализованного имитатора ВАО в виде раствора (pH 2,1) или раствора с небольшим осадком (pH 4,8) прочность на сжатие образцов больше в 1,5-1,8 раза, чем при отверждении нейтрализованного имитатора ВАО в виде суспензии (pH 7,1) однако после удаления связанной воды из образцов при 180° прочность на сжатие снижается до 12,2...12,5 МПа и становится на одном уровне вне зависимости от pH отверждаемого имитатора (рис.1а). Отмечено, что наименьшая разница прочности на сжатие компаундов (в 1,5 раза) до и после удаления связанной воды у образцов после отверждения суспензии (pH 7,1), а также вне зависимости от температуры их термообработки ($250-450^\circ C$) прочность на сжатие составляет около 15,5...18,5 МПа (рис.1а). Форма отверждаемого имитатора ВАО не влияет на прочность на изгиб образцов МКФ компаунда, которая находится в интервале 0,9...1,2 МПа, а также прочность на изгиб практически не зависит от температуры и составляет 0,7...1,8 МПа (рис.1б). Показано, что после термообработки компаундов при температуре 450° наиболее устойчивым оказался образец МКФ компаунда, полученный после отверждения имитатора ВАО в виде суспензии (pH 7,1), прочность на сжатие

составила $18,5 \pm 1,9$ МПа (рис.1а), что значительно превышает нормативные требования НП-019-05 к стеклоподобному компаунду (не менее 9 МПа) [1]. В то время как прочность на изгиб практически не изменяется и составляет $1,2 \pm 0,1$ МПа (рис.1б).

При изучении водостойкости МКФ компаундов после удаления связанной воды при 180°C и последующей их термообработки при 450°C показано, что выщелачивание Sr и Nd из образцов уменьшается и степень выщелачивания становится около 0,01%. При этом дифференциальная скорость выщелачивания Sr и Nd из компаундов составляет $1,9 \cdot 10^{-6}$ и $6,9 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), соответственно. Скорость выщелачивания Sr из МКФ компаунда приближается к требованиям НП-019-15 [1] для стеклоподобного компаунда (скорость выщелачивания ⁹⁰Sr не более $1,0 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут)). В то же время отмечено, что дифференциальная скорость выщелачивания Cs из МКФ компаунда после термической обработки при 180° соответствует требованиям НП-019-15 [1] для стеклоподобного компаунда (скорость выщелачивания ¹³⁷Cs не более $1,0 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут)), однако после термической обработки при 450° скорость выщелачивания цезия увеличивается и составляет $6,4 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), что немного выше нормативных требований НП-019-15. Это может быть связано с разложением ферроцианида никеля-цезия при данной температуре.

Таким образом, показано, что МКФ компаунд можно использовать для отверждения тепловыделяющих радиоактивных отходов при условии, что разогрев компаунда, который возможен за тепловыделения радионуклидов в отходах, будет ниже 450°C .

*Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда (проект № 16-13-
10539).*

Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). М.: Ростехнадзор, 2015. – 22 с.
2. Wagh A.S. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications. – 2nd ed. Elsevier: Amsterdam, 2016. – 422 p.
3. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий-фосфатные матрицы

для иммобилизации жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 56-62.

4. Vinokurov, S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nucl. Eng. Technol. 2019. Vol. 51, № 3. P. 755–760.

5. Kulikova S.A., Belova K.Y., Tyupina E.A., Vinokurov S.E. Conditioning of Spent Electrolyte Surrogate LiCl-KCl-CsCl Using Magnesium Potassium Phosphate Compound // Energies. 2020. Vol. 13, № 8. P. 1963.

6. Shkuropatenko V.A. High level wastes immobilization in ceramic and hydrated phosphate matrix // East Eur. J. Phys. 2016. Vol. 3, № 1. P. 49-60.

7. Zhenyu, L. Hongtao W., Yang H., Tao Y., Zhongyuan L., Shuzhen L., Haibin Z Rapid solidification of Highly Loaded High-Level Liquid Wastes with magnesium phosphate cement // Ceram. Int. 2019. Vol. 45, № 4. P. 5050-5057.

8. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магний-калий фосфатная матрица для отверждения среднеактивных отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония // Радиоактивные отходы. 2018. № 2(3). С. 105-113.

9. Куликова С.А., Белова К.Ю., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Гидролитическая устойчивость магний-калий-фосфатной матрицы, содержащей уран и лантан. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 10 (191). С. 25-27.

10. Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А. Иммобилизация хлоридных отходов от пирохимической переработки ОЯТ с использованием магний-калий-фосфатной матрицы // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 1 (211). С. 36-37.

11. Graeser S., Postl W., Bojar H.-P., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral // Eur. J. of Mineral. 2008. Vol. 20, № 4. P. 629-633.

12. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 4. С. 450-457.

13. ГОСТ 310.4-81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии (с Изменениями N 1, 2). – М.: Государственный стандарт СССР, 1983. – 11 с.

14. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003. – 8 с.